



TITLE:

3d遷移金属カルコゲナイドにおける規則-不規則転移及び金属分布(合金の相変態とその前駆現象,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

上田, 寛; 林, 昭彦; 小菅, 皓二

CITATION:

上田, 寛 ...[et al]. 3d遷移金属カルコゲナイドにおける規則-不規則転移及び金属分布(合金の相変態とその前駆現象,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(3): 61-64

ISSUE DATE:

1986-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92046>

RIGHT:

3 d遷移金属カルコゲナイドにおける 規則-不規則転移及び金属分布

京大理・上田 寛、林 昭彦、小菅 皓二

1. 相関係及び相転移 3d遷移金属カルコゲン化合物の多くは、組成MX (M:金属, X:カルコゲン)でNiAs構造、MX₂でCdI₂構造をとる。両構造とも六方晶で、カルコゲン原子のつくる六方網格子の八面体型サイトを金属原子が占めるが、NiAs構造では全2の八面体型サイトを占めているのに対し、CdI₂構造では半分だけ占有し、1かF層おきに占めている(図1)。中間組成M_{1+x}X₂では、CdI₂構造MX₂のX-X層間(V層)が空に対応する分だけ部分的に占められ(図1に占有率と組成の関係を示す)、(かF層内で規則配列し、基本的には六方晶から導かれる固有の超周期構造をもった相が出現する。代表的な規則構造のV層内の規則配列を図2に、また、セレン化合物であらわゆる相を表1に示す。この様な空格子の規則配列は高温になるにつれ不規則化し相転移を示す。空格子の不規則化には次の様な場合を考えらる。(1). 各規則構造において面内の規則配列が不規則になる場合。(2). 面内の不規則化のみならず、F層内にも空格子ができF層とV層の占有率が等しくなる場合。(3). 規則度の高い構造からより規則度の低い規則構造へ変化する場合。(1)は各規則構造からCdI₂型構造(従って不定比化合物)への転移であり、(2)はNiAs型構造への転移である。一例として、V-Se系の得らるる状態図を図3に示す。V-Se系においては、M₅X₈相(V₅Se₈)はV層内の鎖内(図2、M₅X₈の矢印)の不規則化によりM₃X₄相(V₃Se₄) (図2、M₅X₈の一点鎖線)へ転移し、更に鎖間の不規則化によりCdI₂構造へ転移する。(これは場合(3)→(1)に

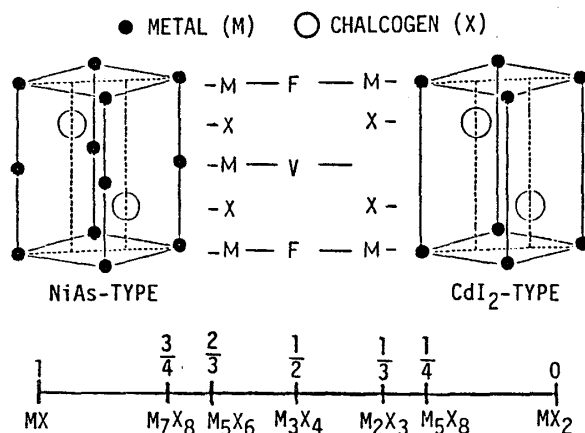


図1. NiAs構造とCdI₂構造。数字は中間組成でのV層内の金属の占有率を、また、下段は組成式を表わす。

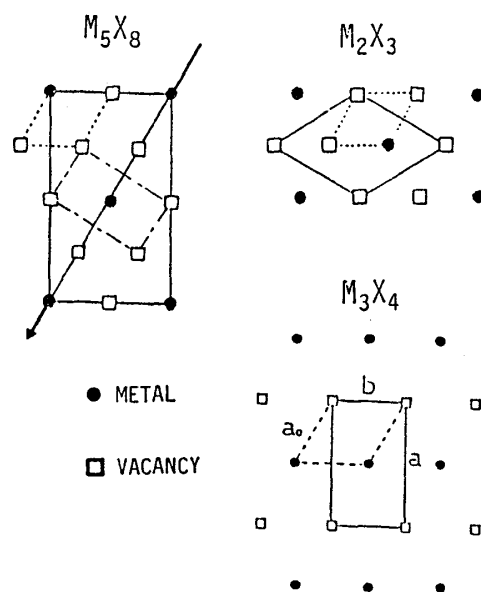


図2. 各規則構造のV層内の規則配列。実線は単位胞、点線は基本となる六方晶の単位胞を表わす。

対応)。CdI₂構造からNiAs構造への転移は観測できなかつた。もう一つの例として、擬二元系Cr_xTi_{1-x}Se₂ (0<x<1)系の得らぬ状態図を図4に示す。この場合、M₅X₈相はM₃X₄相を通過して直接CdI₂構造へ変化する。従って、Cr_xTi_{1-x}Se₂系の場合M₅X₈相はV-Se系の場合の様な鎖内での不規則化は起こらず、面内での不規則化が起こるものと考えられる。この様な違いは、M₃X₄相とM₅X₈相の間にM₂X₃相が存在するかしないかの違いによるものと考えられる。間にM₂X₃相を含む系でM₅X₈→M₃X₄→CdI₂の転移が起こるとすれば、M₃X₄相はM₂X₃相の高温相とまなりうる。しかしながら、M₃X₄構造とM₂X₃構造と比較してどちらが規則度の高い構造か即ち、なにかしかなの不規則化によりM₂X₃相からM₃X₄相を導く事ができるかどうかは不明だ。M₂X₃相は面内の不規則化によりCdI₂構造へ転移する方が自然と考えられる。従って、Cr_xTi_{1-x}Se₂の場合、各規則構造は各々V層内の不規則化によりCdI₂構造へ転移する。この系の場合でもCdI₂構造→NiAs構造の転移は行われない。

TYPE \ M	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
CdI ₂	○	○	△	△	△	△	△
M ₅ X ₈	○	○	△	△	△	△	△
M ₂ X ₃	○	○	○	○	○	○	○
M ₃ X ₄	○	○	○	○	○	○	○
M ₅ X ₆	○	○	○	○	○	○	○
M ₇ X ₈	○	○	○	○	○	○	○
NiAs	△	△	△	△	△	△	△

表1. M-Se系で出現する相。
(△は準安定相)

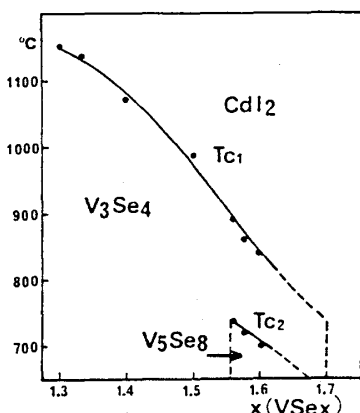


図3. V-Se系の状態図

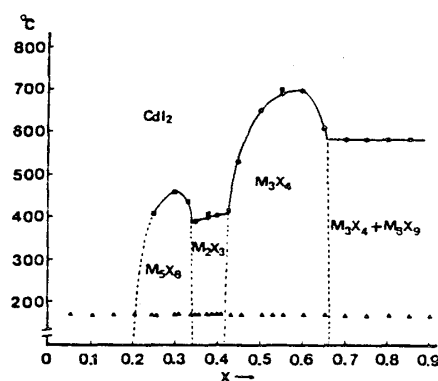


図4. Cr_xTi_{1-x}Se₂系の状態図

2. 金属分布 3d遷移金属カルコゲナイドにおいて最も多く見られる構造はM₃X₄構造である。特にセレン化物の場合、Mnを除く他は全てM₃X₄構造をとる(表1)。M₃X₄構造では、V層内が丁度半分占められていて図2に示す様な規則配列をして、三次元的には図5に示す単位格子をもつ。従って、金属原子のサイトは二種類(即ちF層内とV層内)あり、サイト数の比は2:1である。このことから、複合遷移金属カルコゲン化物M'M₂X₄(M₃X₄構造)では、

金属の規則配列あるいはサイトの選択性(金属分布)が考えられる。金属分布形式には図6に示す様な三種類考えられる。

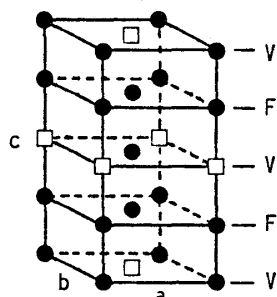


図5. M₃X₄構造の単位格子(金属のみ)。□は空格子

M'M₂X₄ (M', M: 3d transition metal.
X: S, Se, Te)

	M	F	M, M'	F	M	M'
c	M'	V	M, M'	V	M	
	M	F	M, M'	F	M	M'
	M'	V	M, M'	V	M	
	M	F	M, M'	F	M	M'
	normal		random		inverse	

図6. M'M₂X₄における金属分布形式

最も多くの金属が M_3X_4 構造をとるセレン化物について各種組み合わせによる $M_3X_4 - M_3X_4$ 固溶系の状態図を検討した。結果を表 2 に示す。Mn を境にして Ti, V, Cr グループと Fe, Co, Ni グループに分けると、各グループ内では各々全率固溶をするが、グループ間の組み合わせでは全率固溶するものの他に相分離を示すものがある。全率固溶する系での例として $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系の格子定数の変化及び

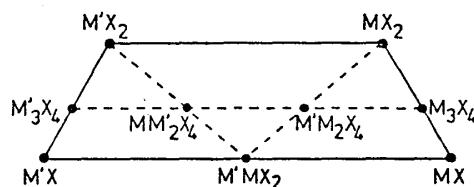


圖7. $M'-M-X$ 三元狀態圖

表2. $M_3Se_4-M_3Se_4$ 系の相関係.

Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	M' M
	S.S	S.S	S.S	P.S	P.S	Ti
		S.S	S.S	S.S	P.S	V
			S.S	P.S	P.S	Cr
				S.S	S.S	Fe
					S.S	Co
						Ni

S.S : Solid Solution

P.S : Phase Separation

S.S : Solid
Solution

P.S : Phase Separation

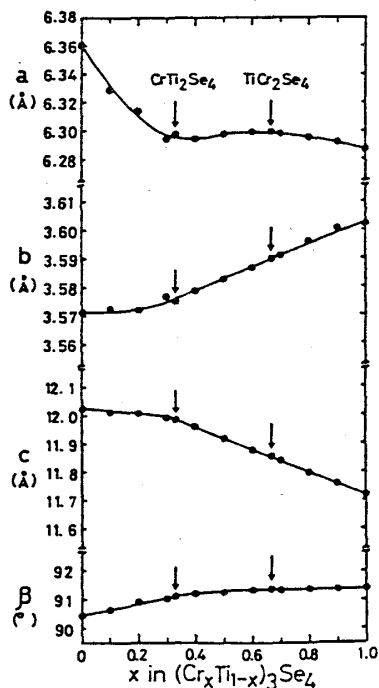


図8. $(\text{Cr}_x\text{Tl}_{1-x})_3\text{Se}_4$ 系の格子定数

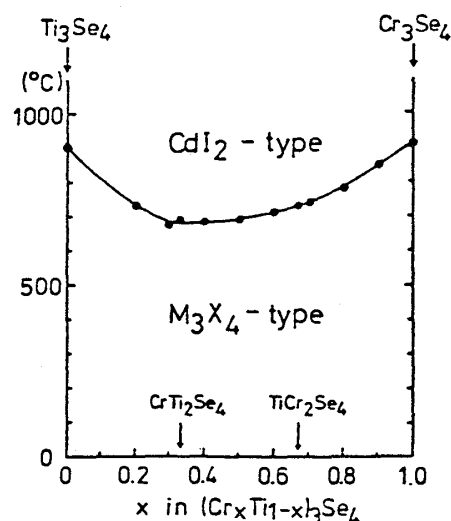


図9. $(\text{Cr}_x\text{Tl}_{1-x})_3\text{Se}_4$ 系の状態図

M_3X_4 - CaI_2 相転移温度の変化を図8, 9に示す。全率固溶する系では、図8, 9にみられる様に、格子定数や転移温度に $x = \frac{1}{3}$ あるいは $\frac{2}{3}$ 即ち $M'M_2X_4$ に相当する所で変曲点が観測される場合が多い。そこで、置換について三つの場合を考えることにする。(1). M' の方が M よりも組成にかかわらずV層を占める傾向にある。この場合、 $M \rightleftharpoons M'$ で置換してゆくと M' が選択的にV層を占め、 $x = \frac{1}{3}$ で normal 型 $(M')[M_2]X_4$ ができ、 $x = \frac{1}{3}$ 以上ではF層の M と置換するしかなく、 $x = \frac{2}{3}$ で inverse 型 $(M)[M'M]X_4$ が形成される。(2). (1)と逆に M の方がV層を占める傾向にある。この場合、 $x = \frac{1}{3}$ で inverse 型 $(M)[M'M]X_4$ 、 $x = \frac{2}{3}$ で normal 型 $(M)[M_2]X_4$ が形成される。(3). M はV層とF層も占める。この場合、 $M'M_2X_4$ 及び MM_2X_4 はいずれも random 型となる。この様な三つの置換形式を考えると、(1)では $x = \frac{1}{3}$ で、(2)では $x = \frac{2}{3}$ で置換されるサイトの変化があり、各々 $x = \frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ は近くなれば1かかの物性の異常がみられることが期待される。この推定に依ると、 $(Cr_xTi_{1-x})_3Se_4$ 系では $x = \frac{1}{3}$ に変曲点がみられ、その故、 $CrTi_2Se_4$ は normal 型、 $TiCr_2Se_4$ は inverse 型と推定される。この推定を実証するため、中性子回折実験を行い、Rietveld 解析により金属分布を決定した。結果は、 $CrTi_2Se_4$ については $(Cr_{0.71}Ti_{0.29})[Cr_{0.29}Ti_{0.71}]Se_4$ 、 $TiCr_2Se_4$ については $(Cr_{0.81}Ti_{0.16})[Cr_{0.16}Ti_{0.84}]Se_4$ 各々 normal 型、inverse 型であることを示していて、格子定数の変化からの推定と一致する。表3に、セレン化合物について現在までに得られた結果を示す。興味あることは、よく似た性質をもつ各グループ内でもサイトの選択性があり、また、相手が変わると選択性もまた変わる点である。

次に相分離する例として $(Cr_xCo_{1-x})_3Se_4$ 系の状態図を図10に示す。この場合、高温では CaI_2 型の全率固溶を示すが、温度を下げると M_3X_4 型の2相に分離する。相分離の様子を電子顕微鏡で観察すると、90~120 Å のコントラストの異なる交互の縞模様が見える。各々の縞の格子像から、これは各々Co富化側の M_3X_4 とCr富化側の M_3X_4 がC軸方向に交互に折れ込んでいるので、a, b軸は両相で一致させている。このような相分離はスピノーダル分解による相分離と考えられ、この場合、構造が立方晶と等方的でないため、ある軸方向(C軸方向)に層状に折れ込んでいると考えられる。

$M'M_2X_4$	L.P	Neu	Möss
VTi_2Se_4	N?	N	
TiV_2Se_4	I?		
$CrTi_2Se_4$	N	N	
$TiCr_2Se_4$	I	I	
CrV_2Se_4	I		
VCr_2Se_4	N		
$FeCo_2Se_4$	N?		R?
$CoFe_2Se_4$	I?		R?
$CoNi_2Se_4$	I		
$NiCo_2Se_4$	N		
$NiFe_2Se_4$	N		N
$FeNi_2Se_4$	I		I
$TiFe_2Se_4$?		
$FeTi_2Se_4$?		
VFe_2Se_4	?		
FeV_2Se_4	?		
VCo_2Se_4	?		
CoV_2Se_4	?		
$CrFe_2Se_4$	I		
$FeCr_2Se_4$	N	N	

表3. 格子定数(L.P), 中性子回折(Neu), Xストッパー効果(Möss)より求めた $M'M_2X_4$ の金属分布 (N: normal 型, I: inverse 型, R: random 型)。

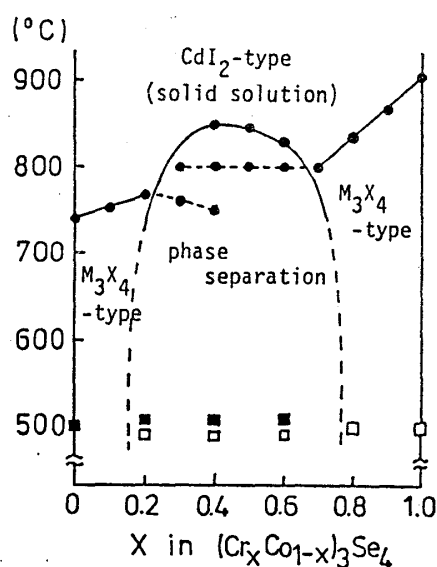


図10. $(Cr_xCo_{1-x})_3Se_4$ 系の状態図